

Atty. Dkt No.  
32301W224

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Jürgen MEYER, et al.

U.S. Serial No.: ~~To Be Assigned~~

Group Art Unit: ~~To Be Assigned~~

Filed: October 19, 2001 (Herewith)

Examiner: ~~To Be Assigned~~

For: FUNCTIONALIZED, STRUCTURALLY MODIFIED SILICAS

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

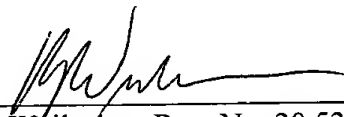
Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicant hereby claims the benefit of the filing date of **European Patent Appln. No. 00122 955.8.**, filed in **Europe** on **October 21, 2000**.

In support of this priority claim, Applicants submit herewith a certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP

By:   
Robert G. Weilacher, Reg. No. 20,531  
1850 M Street, N.W., Suite 800  
Washington, D.C. 20036  
Telephone: (202) 659-2811  
Fax: (202) 263-4329

Dated: October 19, 2001

10/19/01  
09/981718  
JCS86 U.S. PTO





**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

1c986 U.S. PTO  
09/981718  
10/19/01

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

**Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**

00122955.8

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**I.L.C. HATTEN-HECKMAN**

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE, 03/08/01  
LA HAYE, LE





Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

**Blatt 2 d r Besch inigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.:  
Demande n°: 00122955.8

Anmeldetag:  
Date of filing:  
Date de dépôt: 21/10/00 ✓

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
Degussa AG  
40474 Düsseldorf  
GERMANY

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:  
Funktionalisierte, strukturmodifizierte Kieselsäuren

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:

C09C1/30, C09C3/12, C08K9/06, C09D7/12, C09D175/04

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

Die Anmeldung wurde am 22.02.2001 vom ursprünglichen Anmelder :  
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft, D-60287 Frankfurt, auf den  
oben genannten Anmelder umgeschrieben.



EPO - Munich

63

1

21. Okt. 2000

**Funktionalisierte, strukturmodifizierte Kieselsäuren**

Die Erfindung betrifft funktionalisierte, strukturmodifizierte Kieselsäuren, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

- 5 Es ist bekannt, flammenhydrolytisch gewonnenes Siliziumdioxid mit einer Oberfläche von 40 bis 200 m<sup>2</sup>/g mit 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan umzusetzen. Das erhaltene Siliziumdioxid wird anschließend mit einer weiteren Hülle aus (Meth)acrylatpolymeren beschichtet und  
10 anschliessend in Dentalmassen eingesetzt (EP 0 142 784 A1).

Es ist bekannt, eine Kieselsäure mit Hexamethyldisilazan zu silanisieren und anschliessend durch mechanische Einwirkung zu destrukturieren beziehungsweise zu verdichten (EP 0 808 880 A2).

- 15 Die bekannte Kieselsäure hat den Nachteil, dass sie nur schwer oder gar nicht in Lacksysteme eingearbeitet werden kann, weil ihre Verdickungswirkung zu hoch ist. Es besteht somit die Aufgabe eine funktionalisierte, strukturmodifizierte Kieselsäure zu entwickeln, die diesen  
20 Nachteil nicht aufweist.

- Gegenstand der Erfindung sind funktionalisierte, strukturmodifizierte Kieselsäuren, gekennzeichnet durch auf der Oberfläche fixierte funktionelle Gruppen, wobei die Gruppen 3-Methacryloxypropylsilyl und/oder  
25 Glycidyloxypropylsilyl sind, mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

	BET-Oberfläche	m <sup>2</sup> /g	25 - 380
	Partikelgröße	nm	6 - 45
	Stampfdichte	g/l	50 - 400
30	pH-Wert		3 - 10
	Kohlenstoffgehalt	%	0,1 - 15
	DBP-Zahl	%	<200

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen funktionalisierten, strukturmodifizierten Kieselsäuren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Kieselsäure in einem  
5 geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschliessend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht,  
10 gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert, anschliessend die funktionalisierte Kieselsäure durch mechanische Einwirkung destrukturiert/verdichtet und gegebenenfalls in einer Mühle  
15 nachvermahlt.

Erfindungsgemäß kann zum Destrukturieren zum Beispiel eine Kugelmühle eingesetzt werden. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen.

- 20 Als Kieselsäure kann bevorzugt eine pyrogen auf dem Wege der Flammenhydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden. Derartige pyrogene Kieselsäuren sind bekannt aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982).
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann eine pyrogene Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200  $\text{m}^2/\text{g}$  umgesetzt werden (Aerosil 200).

Als Oberflächenmodifizierungsreagens kann man monomere Substanzen wie 3-Methacryloxypropyl-trialkoxysilan und/oder  
30 Glycidylloxypropyltrialkoxysilan einsetzen, wobei Alkoxy gleich Methoxy-, Ethoxy- und/oder Propoxy - sein kann.

Die Menge an Silan kann in Bezug auf die Kieselsäure so dosiert werden, dass kein Überschuss entsteht.



Gegebenenfalls kann der Überschuss an Silan bei der Temperung wieder entfernt werden.

Die erfindungsgemässe Kieselsäure kann in strahlungshärtenden Lacken, zum Beispiel UV-Lacken,  
5 eingesetzt werden.

Durch den Einsatz der erfindungsgemässen Kieselsäure wird vorteilhafterweise die Kratzfestigkeit der Oberflächen verbessert.

Die erfindungsgemässen Kieselsäuren haben nur einen  
10 geringen Einfluss auf die Rheologie des Lacksystems. Es können, weil die Viskosität des Lackes nur gering erhöht wird, größere Mengen an Kieselsäure in den Lack eingearbeitet werden.

Die funktionellen Gruppen auf der Kieselsäure können mit  
15 organischen Verbindungen reagieren.

Erfindungsgemäß können als Kieselsäure zur Silanisierung die pyrogen hergestellten Kieselsäuren gemäss Tabelle 1 eingesetzt werden.

Tabelle 1

## Physikalisch Chemische Daten von AEROSIL

Prüfmethode		AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL OX 50	AEROSIL TT 600
Verhalten gegenüber Wasser		hydrophil							
Aussehen		lockeres weißes Pulver							
Oberfläche nach BET <sup>1)</sup>	m <sup>2</sup> /g	90±15	130±25	150±15	200±25	300±30	380±30	50±15	200±50
Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	20	16	14	12	7	7	40	40
Stampfdichte ca.-Wert <sup>2)</sup> verdichtete Ware (Zusatz "V") VV-Ware	g/l	80	50	50	50	50	50	130	60
	g/l	120	120	120	120	120	120		
	g/l			50/75	50/75	50/75			
	g/l				120	120			
Trocknungsverlust <sup>3)</sup> (2 Stunden bei 105 °C) bei Verlassen d. Lieferwerkes	%	<1,0	<1,5	<0,5 <sup>9)</sup>	<1,5	<1,5	<2,0	<1,5	<2,5
Glühverlust <sup>4) 7)</sup> (2 Stunden bei 1000 °C)	%	<1	<1	<1	<1	<2	<2,5	<1	<2,5
pH-Wert <sup>5)</sup>		3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,8-4,8	3,6-4,5
SiO <sub>2</sub> <sup>6)</sup>	%	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>6)</sup>	%	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>6)</sup>	%	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01	<0,003
TiO <sub>2</sub> <sup>6)</sup>	%	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
HCl <sup>8) 10)</sup>	%	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Siebrückstand <sup>8)</sup> (nach Mocker, 45 µm)	%	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,2	<0,05
Gebindegröße (netto) <sup>11)</sup>	kg	10	10	10	10	10	10	10	10

- 1) in Anlehnung an DIN 66131
- 2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)
- 3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21
- 4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23
- 5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24
- 6) in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

- 7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz
- 8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C gegluhte Substanz
- 9) spezielle vor Feuchtigkeit schützende Verpackung
- 10) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes
- 11) V-Ware wird in Säcken zu 20 kg geliefert
- 12) VV-Ware wird zur Zeit ausschließlich vom Werk Rheinfelden geliefert

## Beispiel 1

AEROSIL 200 wird mit 4 Teilen Wasser und 18 Teilen 3-Trimethoxysilyl-propylmethacrylat gemischt und bei 140 °C unter Schutzgas getempert. Die silanisierte Kieselsäure wird anschließend auf einer kontinuierlich arbeitenden Vertikalkugelmühle auf ca. 250 g/l verdichtet. Die erhaltene Kieselsäure hat folgende Eigenschaften:

BET [m <sup>2</sup> /g]	138
Stampfdichte [g/l]	242
pH-Wert	4,6
C-Gehalt	5,7
Trocknungsverlust [%]	0,6
Glühverlust [%]	8,9
DBP-Zahl [%]	122

- 10 Versuche mit AEROSIL R 8200 und Kieselsäure gemäss Beispiel 1 in UV-härtenden Bindemitteln:

## Versuch 1:

In einem ethoxylierten Pentaerythritol Tetraacrylat (Bindemittel) wird AEROSIL mit einem Dissolver eingerührt und anschließend 5 min bei 3000 Upm (Scheibe Ø 45 mm) vordispersiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 15 min (AEROSIL R 8200), beziehungsweise 20 min (Kieselsäure gemäss Beispiel 1) bei 2500 Upm und einer Pumpleistung von 60 % (AEROSIL R 8200), beziehungsweise 40 % (Kieselsäure gemäss Beispiel 1) dispersiert. Als Perlen werden 1 mm Glasperlen verwendet. Die Dispersiergüte wird

mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft.  
Er muss kleiner 10 µm sein.

- In den Lack werden 3 % Photoinitiator eingerührt. Die Applikation erfolgt mit Hilfe eines Spiralrakels (Auftrag 5 36 µm) auf schwarz lackierte Bleche. Die Härtung erfolgt mit einer UV-Anlage (Stromaufnahme der UV-Lampe (Quecksilberdampflampe) 7,5 - 10 mA, Bandgeschwindigkeit 10 m/min, Bestrahlungsstärke 1 W/cm).

#### Versuch 2:

- 10 In einem Epoxyacrylat (Bindemittel 2) wird AEROSIL mit einem Dissolver eingerührt und anschließend 5 min bei 3000 Upm (Scheibe Ø 45 mm) vordispersiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 15 min bei 2500 Upm und einer Pumpleistung von 70 % (AEROSIL R 8200), beziehungsweise 40 15 % (Kieselsäure gemäss Beispiel 1) dispersiert. Als Perlen werden 1 mm Glasperlen verwendet. Die Dispersierungsgüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muss kleiner 10 µm sein.

- In den Lack werden 3 % Photoinitiator eingerührt. Die 20 Applikation erfolgt mit Hilfe eines Spiralrakels (Auftrag 36 µm) auf schwarz lackierte Bleche. Die Härtung erfolgt mit einer UV-Anlage (Stromaufnahme der UV-Lampe (Quecksilberdampflampe) 7,5 - 10 mA, Bandgeschwindigkeit 10 m/min, Bestrahlungsstärke 1 W/cm)

- 25 Einarbeitung Kieselsäure gemäss R 8200:  
Bereits während der Vordispersierung (10 % AEROSIL auf Festkörper Bindemittel) ist starkes Schäumen zu beobachten. Außerdem steigt die Viskosität durch das AEROSIL R 8200 stark an (siehe Tabelle 1). Bei der Dispersierung in der 30 Perlmühle wird der Schaum verstärkt.  
Eine Applikation des Lackes mit einer glatten, blasenfreien Oberfläche ist nicht möglich.

Einarbeitung Kieselsäure gemäss Beispiel 1:

Während der Vordispergierung (10 % VP auf Festkörper Bindemittel) ist ein leichtes Schäumen zu beobachten, wobei der Schaum nach der Perlmühlendispergierung verschwunden ist.

5

Nach der Applikation und Vernetzung des Films ergibt sich eine glatte, hoch glänzende Oberfläche.

Tabelle 2

Grindometerwerte, Brookfield-Viskositäten:

	Grindometerwert [µm]	Viskosität [mPa s]		Scher- ver- dünnung 6/60
		6 Upm	60 Upm	
Bindemittel 1	-	160	158	1,0
Bindemittel 1 + Aerosil R 8200	<10	35.900	6.830	5,2
Bindemittel 1 + Kieselsäure gemäss Beispiel 1	<10	451	389	1,1
Bindemittel 2	-	481	468	1,0
Bindemittel 2 + Aerosil R 8200	<10	53.300	10.000	5,3
Bindemittel 2 + Kieselsäure gemäss Beispiel 1	<10	1.000	950	1,1

10

Kratzversuche:

Mit Hilfe einer Scheuer- und

Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser Aufschlammung (100 g Wasser +

15 1 g Marlon A 350, 0,25 %ig + 5 g Sikron F500) mit 100 Hüben

gescheuert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20 ° Einstahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 3

5 Reflektometerwerte vor und nach dem Kratzen:

	20 °-Reflektometerwert		Restglanz [%]
	vor	nach	
Bindemittel 1	82,0	50,0	61,0
Bindemittel 1 + Kieselsäure gemäss Beispiel 1	80,5	65,2	81,0
Bindemittel 2	89,6	46,5	51,9
Bindemittel 2 + Kieselsäure gemäss Beispiel 1	87,8	67,4	76,8

21. Okt. 2000

## Patentansprüche

1. Funktionalisierte, strukturmodifizierte Kieselsäure,  
gekennzeichnet durch auf der Oberfläche fixierte  
funktionelle Gruppen, wobei die Gruppen 3-  
5 Methacryloxypropylsilyl und/oder Glycidylloxypropylsilyl  
sind, mit folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:
- |                     |                   |          |
|---------------------|-------------------|----------|
| BET-Oberfläche      | m <sup>2</sup> /g | 25 - 380 |
| Primärteilchengröße | nm                | 6 - 45   |
| Stampfdichte        | g/l               | 50 - 400 |
| 10 pH-Wert          |                   | 3 - 10   |
| Kohlenstoffgehalt   | %                 | 0,1 - 15 |
| DBP-Zahl            | %                 | <200     |
2. Verfahren zur Herstellung der funktionalisierten,  
strukturmodifizierten Kieselsäure gemäss Anspruch 1,  
15 dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kieselsäure in  
einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen,  
gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure  
und anschliessend mit einem  
20 Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus  
mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht,  
gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und bei  
einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum  
von 1 bis 6 h tempert, anschliessend die  
25 funktionalisierte Kieselsäure durch mechanische  
Einwirkung destrukturiert/verdichtet und gegebenenfalls  
in einer Mühle nachvermahlt.
3. Verwendung der funktionalisierten, strukturmodifizierten  
Kieselsäure gemäss Anspruch 1 in Lacken.





10.

EPO - Munich  
63

21. Okt. 2000

## Zusammenfassung

**Funktionalisierte, strukturmodifizierte Kieselsäuren**

Funktionalisierte, strukturmodifizierte Kieselsäuren mit 3-Methacryloxypropylsilyl und/oder Glycidyloxypropylsilyl-

- 5 Gruppen an der Oberfläche werden hergestellt, indem man die Kieselsäuren mit dem Silan vermischt, tempert, destrukturiert und vermahlt.

Die Kieselsäuren werden in strahlenhärtenden Lacken eingesetzt.

